

氏名	鈴 置 一 紘 すず おき かず ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 719 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ポリアミノ酸の合成に関する研究 —N-カルボキシ-α-アミノ酸無水物の重合に及ぼす物理化学的諸 因子の影響—
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 中 島 章 夫 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリ(α -アミノ酸)を合成する有効な手段であるN-カルボキシ- α -アミノ酸無水物(α -アミノ酸NCA)の重合を、高分子化合物の触媒作用と立体選択重合の立場から研究し、重合反応におよぼす種々の因子の影響を明らかにしたものであって、序論および3編8章からなっている。

序論にはこの研究の背景がまとめられている。 α -アミノ酸NCAはその生成ポリマーと同様不整炭素原子を持っており、また水素結合を形成する能力を有している。ここでは、高分子触媒の作用および立体選択重合を通して、これらの因子の重合反応におよぼす影響を明らかにしようとした経緯が記されている。

第1編は第三アミンを触媒とする α -アミノ酸NCAの重合において、高分子触媒を用いると類似の低分子触媒を用いる場合よりも反応が促進される現象(chain effect)について実験的に明らかにしたものである。第1章では、DL-フェニルアラニンおよびその誘導体のNCAを高分子第三アミンであるポリ(2-ビニルピリジン)(I)を触媒として重合した。低分子第三アミンである α -ピコリンを触媒とした場合と比較することによって、高分子触媒を用いた方が重合速度が大きく、第三アミンによる重合においてchain effectが認められることを明らかにした。

第2章では、2-ビニルピリジンを一成分とする共重合体を触媒として、DL-フェニルアラニンおよびその誘導体のNCAを重合し、第三アミンの単独重合体である(I)の触媒作用と比較した。フェニルアラニンのフェニル基に電子吸引性のニトロ基を導入した場合、および共重合体の成分としてN-ビニルピロリドンのようなアミド基をもつモノマーを用いた場合はchain effectが増大した。これらの結果から、 α -アミノ酸NCAと高分子触媒との間の電荷移動錯体の形成が、水素結合の形成と同様に、高分子触媒の加速効果の原因となっていることが指摘された。

第3章では、高分子触媒(I)の立体規則性および重合度のDL-フェニルアラニンNCAの重合におよぼす影響が検討された。(I)の重合度が一定の値になるまでは重合速度は(I)の重合度と共に増加するこ

と、および(I)のシンジオタクチシティが増加すると重合速度は低下することが見出された。これらの結果に基づいて、(I)の高分子触媒の加速効果の原因として、(i) α -アミノ酸 NCA の吸着に対して、その近くに存在する数個のピリジン基の協同効果、および(ii)吸着された α -アミノ酸 NCA 間の分子内反応に対して、離れて存在するピリジン基の協同作用の二つが共存していることを明らかにした。

第2編は α -アミノ酸 NCA の重合におよぼす諸因子の影響を、DL-アラニン NCA の立体選択重合の観点から検討したものである。本編ではまた、立体選択性のすぐれた重合が進行する条件が検討されている。ここで立体選択重合とは、光学異性体の混合物である単量体から、一方の対掌体を優先的に一本の高分子鎖に取り込む重合を意味している。

第4章では、第一アミンによる DL-アラニン NCA の立体選択重合を試みている。生成ポリマーの立体規則性（以下一本の高分子鎖に取り込まれる一方の対掌体の割合の意味で用いる）と重合条件の関係を検討し、重合に用いる溶媒がポリマーの立体規則性を規制する最も大きい因子であることを見出した。また本章では、ポリマーの立体規則性を判定する尺度として、ポリマーの赤外吸収スペクトルおよび溶解性が用いられることを示している。

第5章では、重合に用いる溶媒の水素結合形成能力と生成ポリマーの立体規則性の関係を検討し、ジオキサンあるいはポリエチレングリコールジメチルエーテル $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]$ のように、アミド基の水素と2個以上の水素結合の可能な酸素原子を同一分子中にもつ化合物が、立体規則性ポリマーの生成に有効な溶媒であることを明らかにした。この結果第一アミンによる立体選択重合の機構として、生成ポリマーの α -ヘリックス形成に基づいて、D-あるいはL- α -アミノ酸 NCA の一方が選択的に取り込まれる機構を推定した。

第6章では、強塩基で第三アミン型の重合を開始する塩基性第四アンモニウム化合物による DL-アラニン NCA の立体選択重合を行ない、触媒の構造および大きさ、溶媒の影響を検討した。前章までに行なわれた第一アミンによる立体選択重合と異なり、触媒の構造が生成ポリマーの立体規則性に大きく影響し、N-置換アルキル基が適当な大きさの場合、立体規則性のすぐれたポリマーが得られることを明らかにした。溶媒の種類もポリマーの立体構造に影響するが、その様子は第一アミンを触媒とする場合と異なっており、生長ポリマー鎖の α -ヘリックス形成は立体特異性重合の必要条件ではないことが示された。これらの結果に基づいて、第四アンモニウム化合物による立体選択重合は、触媒から生成した対カチオンと生長鎖末端とからなるイオン対の性質によって支配される生長末端規制型の重合であると推定された。

第7章では、酢酸のアルカリ金属塩などのアルカリ金属化合物を触媒として、DL-アラニン NCA の重合を行ない、第四アンモニウム塩による重合と比較した。アルカリ金属がLiからCsへとかさ高くなるにつれて、生成ポリマーの立体規則性が向上することを見出した。触媒から生じた対イオンの影響から、前章で推定した反応機構が妥当なことを示した。

第8章では、前章までに明らかにした知見に基づいて、立体規則性のすぐれたポリマーをDL-アラニン NCA から得る試みがなされている。配位子場がすでに配位子で飽和されている適当な塩基性金属錯体、たとえば $[\text{Zn}(\text{o-phen})_2](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (o-phen: o-フェナントロリン) を触媒とした場合、DL-モノマーの重合によって得られたポリマーは、L-モノマーの重合によって得られたポリマーとは

とんど変わらない程度の高い立体規則性をもつことが見出された。

第3編は以上の結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

N-カルボキシ- α -アミノ酸無水物 (α -アミノ酸 NCA) の重合は、蛋白質のモデル化合物としてのポリ (α -アミノ酸) を合成する手段としてだけでなく、モノマー自体が不整炭素をもつため、立体選択重合の立場から重合そのものが注目されている。本研究では、 α -アミノ酸 NCA の重合を高分子化合物の触媒作用および立体選択重合を通して研究し、モノマーおよびポリマーに含まれる不整炭素あるいは水素結合生成能力が重合反応にどのようにかかわっているかを明らかにしたもので、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1) 高分子触媒であるポリ (2-ビニルピリジン) (I) と低分子触媒である α -ピコリンによる DL-フェニルアラニン NCA (II) の重合を比較し、高分子触媒の方が活性が大きいことを明らかにした。これは第三アミン型触媒による α -アミノ酸 NCA の重合において、触媒の高分子効果が見出された最初の例である。

2) 高分子触媒 (I) にアミド化合物 (N-ビニルピロリドンなど) を導入すると、高分子触媒による加速効果は著しく増大する。また、ニトロ置換フェニルアラニン NCA の重合においても触媒の高分子効果は増大する。したがって高分子触媒による加速の原因として、従来考えられていた水素結合の他に、 α -アミノ酸 NCA が電荷移動錯体を形成して高分子触媒に吸着されることも重要であることが指摘された。

3) 高分子触媒 (I) の重合度および立体構造が触媒活性に影響することから、NCA (II) の吸着に対して近くに存在するいくつかのピリジン基の協同作用、および NCA の反応に対して離れた位置に存在するピリジン基の協同作用の両者が、高分子触媒の活性に影響していることを明らかにした。

4) DL-アラニン NCA (III) の第一アミンによる重合においては、ジオキサンのように、アミド基と水素結合を生成することが可能な酸素原子を同一分子中に2個以上含む溶媒を用いると、立体選択重合が可能であることを明らかにした。これより、第一アミンによる重合では、生成ポリマーの α -ヘリックス形成による L-あるいは D-体の NCA の立体選択的取り込みが可能であることを推定した。

5) 塩基性第四アンモニウム化合物などの強塩基型の触媒による NCA (III) の重合では、生成ポリマーの立体規則性は触媒から生成した対カチオンの性質に依存することを明らかにした。これら強塩基による重合では、生成ポリマー鎖の α -ヘリックス形成は立体選択重合にとって必要でないことが示された。

6) 配位子場が配位子で飽和されている適当な塩基性金属錯体を触媒として NCA (III) を重合すると、立体規則性のすぐれたポリマーが得られることを見出した。たとえば、 $[Zn(o\text{-phen})_3](CH_3CO_2)_2$ ($o\text{-phen}$: o -フェナントロリン) を触媒として用いると、ラセミ体の NCA (III) の重合によって得られたポリマーは、L-体の重合によって得られたポリマーと同程度の立体規則性を持つことがわかった。これはアミノ酸のラセミ体の利用について極めて有益な知見を与えるものである。

以上要するに、本論文は α -アミノ酸 NCA の重合を、高分子触媒および立体選択重合の立場から検討し、 α -アミノ酸 NCA の重合の基礎を解明する上に大きな貢献をしている。したがって学術上はもとよ

り，工業上にも寄与するところが少なくない。よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。